

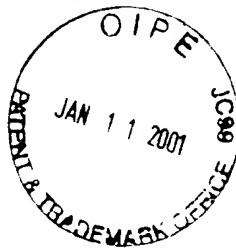
## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

OHKATA et al.

Application No.: 09/717,512

Filed: November 22, 2000

For: METHOD AND APPARATUS FOR PROCESSING ORGANIC CHLORINE  
COMPOUNDS

Group Art Unit:

Examiner:

Attorney Dkt. No.: P107350-00003

**CLAIM FOR PRIORITY**Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231  
Sir:

January 11, 2001

The benefit of the filing dates of the following prior foreign application(s) filed in the following foreign country(ies) is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

**Japanese Patent Application No. 11-083897 filed on March 26, 1999**

In support of this claim, certified copy(ies) of said original foreign application(s) is/are filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these/this document(s).

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,

David T. Nikaido  
Registration No. 22,663ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC  
1050 Connecticut Avenue, N.W.,  
Suite 600  
Washington, D.C. 20036-5339  
Tel: (202) 857-6000  
Fax: (202) 638-4810  
DTN/hk

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 3月26日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第083897号

出 願 人

Applicant (s):

住友重機械工業株式会社

2000年12月15日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2000-3104060

【書類名】 特許願  
 【整理番号】 P99SH-035  
 【提出日】 平成11年 3月26日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 B09B 3/00  
 C02F 3/34  
 C12N 1/14

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川五丁目9番11号 住友重機械工業株式会社内

【氏名】 大方 政信

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川五丁目9番11号 住友重機械工業株式会社内

【氏名】 西川 英一

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市夕陽ヶ丘63番30号 住友重機械工業株式会社平塚事業所内

【氏名】 三木 康平

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市夕陽ヶ丘63番30号 住友重機械工業株式会社平塚事業所内

【氏名】 佐藤 二郎

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市夕陽ヶ丘63番30号 住友重機械工業株式会社平塚事業所内

【氏名】 井上 勇

【特許出願人】

【識別番号】 000002107

【氏名又は名称】 住友重機械工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088155

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 芳樹

【選任した代理人】

【識別番号】 100092657

【弁理士】

【氏名又は名称】 寺崎 史朗

【選任した代理人】

【識別番号】 100094008

【弁理士】

【氏名又は名称】 沖本 一暁

【選任した代理人】

【識別番号】 100107191

【弁理士】

【氏名又は名称】 長濱 範明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014708

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機塩素化合物の処理方法及び装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機塩素化合物を含有する被処理物に還元態窒素を添加する窒素添加工程と、

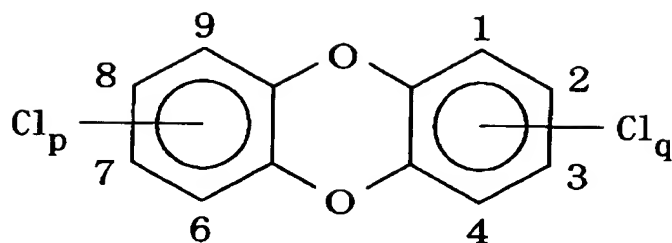
前記還元態窒素を酸化することが可能な微生物菌体を前記被処理物に添加する菌体添加工程と、

前記被処理物に酸素を含む気体を送り込み、前記微生物菌体によって前記還元態窒素を酸化すると共に前記有機塩素化合物を分解する分解工程と、  
を備えることを特徴とする有機塩素化合物の処理方法。

【請求項 2】 前記有機塩素化合物は、下記式（1）で表される化合物、下記式（2）で表される化合物及び下記式（3）で表される化合物より成る群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の有機塩素化合物の処理方法。

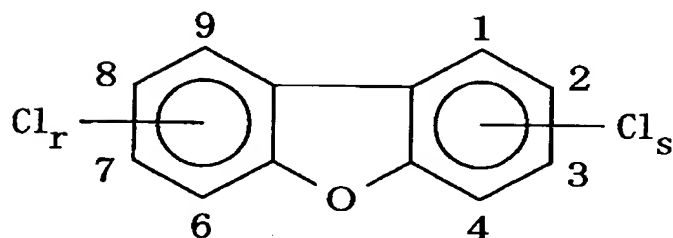
【化 1】

式(1)



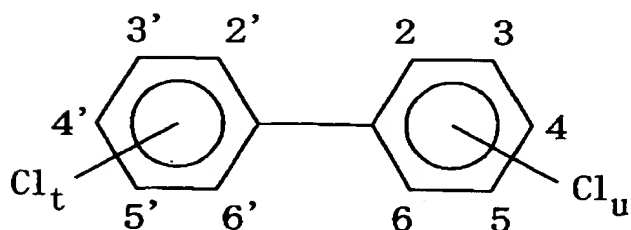
ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン (PCDDs)

式(2)



ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs)

式(3)



ポリ塩化ビフェニル (PCBs)

[但し、式(1)中の $p$ 及び $q$ 並びに式(2)中の $r$ 及び $s$ は、それぞれ0～4の整数であり、 $1 \leq p + q \leq 8$ であり、 $1 \leq r + s \leq 8$ である。また、式(3)中の $t$ 及び $u$ は、それぞれ0～5の整数であり、 $1 \leq t + u \leq 10$ である。]

【請求項3】 前記菌体添加工程で用いられる微生物菌体は、水分が一部除

去された脱水ケーキ状であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機塩素化合物の処理方法。

【請求項 4】 前記菌体添加工程で用いられる微生物菌体は、凍結乾燥された粉末状であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の有機塩素化合物の処理方法。

【請求項 5】 前記被処理物が固形物又は含水率の低いものであるときに、前記分解工程より前に、前記被処理物に液体を加え、該被処理物と該液体とを混合してスラリーとする被処理物スラリー化工程を備えることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理方法。

【請求項 6】 前記菌体添加工程においては、前記微生物菌体に液体を加え、該微生物菌体と該液体とを混合してスラリーとする菌体スラリー化工程を備えることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理方法。

【請求項 7】 前記還元態窒素及び前記微生物菌体の添加がなされた後の前記被処理物の pH を 5～9 の範囲に調整する pH 調整工程を更に備えることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理方法。

【請求項 8】 前記還元態窒素及び前記微生物菌体の添加がなされた後の前記被処理物の塩濃度が 4 % 以下となるように、前記被処理物の塩濃度を調整する脱塩工程を更に備えることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理方法。

【請求項 9】 前記有機塩素化合物 1 n g に対して前記還元態窒素 0.01～10.0 g-N の割合で、前記還元態窒素を前記被処理物に添加することを特徴とする請求項 1～8 のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理方法。

【請求項 10】 有機塩素化合物を含有する被処理物が供給される反応処理槽と、

前記被処理物に還元態窒素を添加する窒素添加手段と、

前記還元態窒素を酸化することが可能な微生物菌体を前記被処理物に添加する菌体添加手段と、

前記被処理物に酸素を含む気体を送り込む散気手段と、

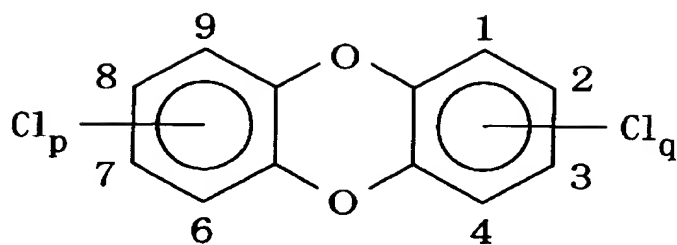
を備えることを特徴とする有機塩素化合物の処理装置。

【請求項 11】 前記有機塩素化合物は、下記式（1）で表される化合物、下記式（2）で表される化合物及び下記式（3）で表される化合物より成る群から選ばれる少なくとも 1 つの化合物であることを特徴とする請求項 10 記載の有機塩素化合物の処理装置。



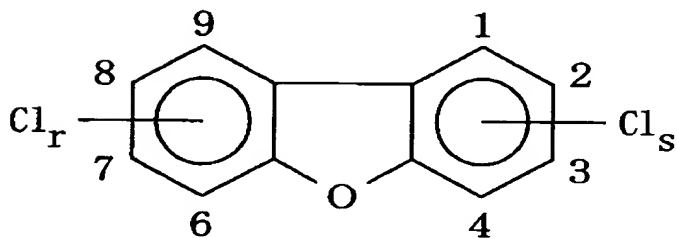
【化 2】

式(1)



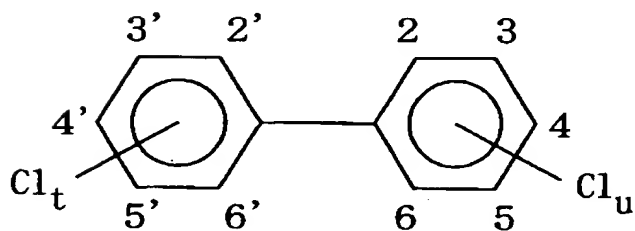
ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン (PCDDs)

式(2)



ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs)

式(3)



ポリ塩化ビフェニル (PCBs)

〔但し、式(1)中の $p$ 及び $q$ 並びに式(2)中の $r$ 及び $s$ は、それぞれ0～4の整数であり、 $1 \leq p + q \leq 8$ であり、 $1 \leq r + s \leq 8$ である。また、式(3)中の $t$ 及び $u$ は、それぞれ0～5の整数であり、 $1 \leq t + u \leq 10$ である。〕

【請求項 12】 前記被処理物に液体を供給し、該被処理物と該液体とを混

合させてスラリーを得る被処理物スラリー化手段を更に備えることを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載の有機塩素化合物の処理装置。

【請求項 13】 前記微生物菌体に液体を供給し、該微生物菌体と該液体とを混合させてスラリーを得る菌体スラリー化手段を更に備えることを特徴とする請求項 10～12 のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理装置。

【請求項 14】 前記還元態窒素及び前記微生物菌体の添加がなされた後の前記被処理物の pH を調整する pH 調整手段を更に備えることを特徴とする請求項 10～13 のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理装置。

【請求項 15】 前記還元態窒素及び前記微生物菌体の添加がなされる前、及び／又はなされた後の前記被処理物の塩濃度を調整する脱塩手段を更に備えることを特徴とする請求項 10～14 のいずれか一項に記載の有機塩素化合物の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は有機塩素化合物の処理方法及び装置に関し、詳しくはダイオキシン類等の難分解性の有機塩素化合物を微生物菌体により分解して処理する方法及びそのために用いられる装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

廃棄物焼却炉から発生する飛灰、廃棄物処分場からの浸出水に含まれる懸濁物質、それら飛灰や浸出水で汚染された土壌等には、ダイオキシン類に代表される難分解性の有機塩素化合物が高濃度で含まれる場合があり、大きな社会問題となっている。昨今、このような有機塩素化合物を含有する物質を分解して処理する方法が種々提案されている。例えば、物理化学的な方法としては、高温焼却法、溶融塩焼却法、活性炭吸着法、ガンマ線分解法、オゾン分解法、湿式空気酸化法、触媒燃焼法、超臨界酸化法、アルカリ性化学分解法、熱脱着法等が挙げられる。また、特開平 10-323646 号公報、特開平 10-257895 号公報には、リグニン分解能を有する微生物等を用いた生物学的な方法が開示されている。

## 【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記前者の物理化学的な方法は、上記の飛灰、土壌、浸出水等进行处理し、それらに含有するダイオキシン類等の有機塩素化合物を十分に分解するために、複雑且つ大規模な装置を必要とする場合が多く、なかには高温高压等を必須条件とする方法もある。よって、このような方法を用いると、処理に手間が掛かり処理コストが増大してしまうという問題がある。また、上記後者のリグニン分解能を有する微生物等を用いた生物学的な方法は、微生物としての菌の取り扱いや集積技術が困難であり、ダイオキシン類等の有機塩素化合物を十分に分解し難いという問題がある。

## 【0004】

そこで、本発明は、かかる従来の問題点に鑑みて、ダイオキシン類等の難分解性の有機塩素化合物を簡易且つ十分に分解でき、処理コストを低減することが可能な有機塩素化合物の処理方法及び装置を提供することを目的とする。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を重ね、ダイオキシン類等の有機塩素化合物を含有する飛灰、土壌、浸出水等に、特定の微生物菌体を所定の条件下で作用させることにより、該有機塩素化合物を分解せしめて含有量を大幅に低減できることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明の有機塩素化合物の処理方法は、有機塩素化合物を含有する被処理物に還元態窒素を添加する窒素添加工程と、還元態窒素を酸化することが可能な微生物菌体を被処理物に添加する菌体添加工程と、被処理物に酸素を含む気体を送り込み、微生物菌体によって還元態窒素を酸化すると共に有機塩素化合物を分解する分解工程とを備えることを特徴とする。

## 【0006】

このような有機塩素化合物の処理方法によれば、被処理物に酸素が供給されて好気性雰囲気形成され、常温常圧の穏やかな条件下で、被処理物に添加された

微生物菌体が、被処理物に添加された還元態窒素を酸化する硝化反応が行われる。このとき、硝化反応に随伴して被処理物に含まれる有機塩素化合物の分解反応が進行し、有機塩素化合物は殆ど分解されて低級炭化水素、二酸化炭素、水等に変化する。この有機塩素化合物の分解機構は十分に解明されていないが、微生物菌体が産生する酸化酵素が関与する酵素反応系において、例えば、共酸化（co-oxydation）等の共役反応が進行し、還元態窒素の酸化（硝化）と共に有機塩素化合物が酸化されて分解されるものと考えられる。このような酵素反応は、高温高压といった過酷な反応条件を特に必要とせず、被処理物に微生物菌体及び還元態窒素を添加して常温常圧下で酸素を供給するという簡易な処理で、難分解性の有機塩素化合物を十分に分解せしめることができる。従って、従来に比して格別に簡易且つ十分にこのような有機塩素化合物が分解される。

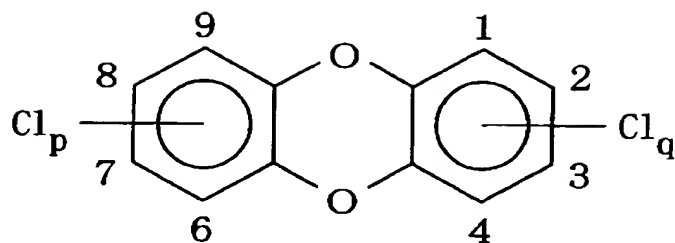
【0007】

また、上記有機塩素化合物が、下記式（1）で表される化合物、下記式（2）で表される化合物及び下記式（3）で表される化合物より成る群から選ばれる少なくとも1つの化合物であると有用である。

【0008】

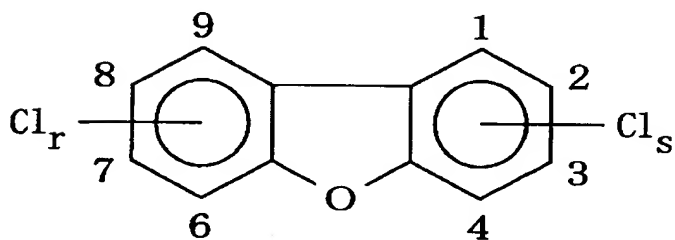
【化 3】

式(1)



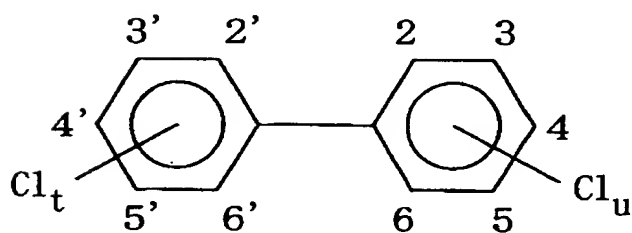
ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン (PCDDs)

式(2)



ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs)

式(3)



ポリ塩化ビフェニル (PCBs)

〔但し、式(1)中の $p$ 及び $q$ 並びに式(2)中の $r$ 及び $s$ は、それぞれ0又は1～4の整数であり、 $p+q=1\sim 8$ であり、 $r+s=1\sim 8$ である。また、式(3)中の $t$ 及び $u$ は、それぞれ0又は1～5の整数であり、 $t+u=1\sim 10$ である。〕

## 【0009】

上記式(1)で表されるポリ塩化ジベンゾパラジオキシン(以下、PCDDsと云う)、上記式(2)で表されるポリ塩化ジベンゾフラン(以下、PCDFsと云う)及び上記式(3)で表されるポリ塩化ビフェニル(以下、PCBsと云う)は、有機塩素化合物のなかでも、極めて難溶性且つ難分解性であって、従来の方法では処理が極めて困難な化合物である。これらは、その分子骨格に結合する塩素の数が増すにつれて溶解性及び分解性が更に低下するが、本発明の有機塩素化合物の処理方法を用いると、上述した微生物菌体が関与する硝化反応に伴って、このような化合物をも簡易に且つ十分に分解することができる。これは、微生物菌体が産生する上述の酸化酵素が、PCDDs、PCDFs及びPCBsに対しても有効に作用して共酸化反応が進行するためと推定される。

## 【0010】

また、菌体添加工程で用いられる微生物菌体は、水分が一部除去された脱水ケーキ状であると好適である。微生物菌体は、通常、培養液等の液中で培養及び馴養されて生物汚泥の形態で得られる場合が多い。このような生物汚泥の水分を一部除去した脱水ケーキ状のものを微生物菌体として用いると、水分を除去しない場合に比して、容積が小さく、液状ではないので、移送や保管等の取り扱い、及び被処理物への添加操作が平易となり、且つ、保管や貯蔵のためのスペースを縮小できる。また、微生物菌体の繁殖に必要な水分が少なくなるので、硝化反応を行わない或いは硝化反応を阻害するような無益な微生物菌体の繁殖が抑えられる。

## 【0011】

さらに、菌体添加工程で用いられる微生物菌体は、凍結乾燥された粉末状であるとより好適である。このような粉末状の微生物菌体は、減容率が高く、容積が一層小さくされ、移送や保管時の取り扱い、及び被処理物への添加操作が一層平易となり、且つ、保管や貯蔵のためのスペースを一層縮小できる。また、凍結乾燥によって水分が除去されているので、上記のような無益な微生物菌体の繁殖が一層抑えられる。しかも、長期間の保存が容易である。

## 【0012】

またさらに、被処理物が固形物又は含水率の低いものであるときに、上記分解工程より前に、被処理物に液体を加え、被処理物と液体とを混合してスラリーとする被処理物スラリー化工程を備えると好適である。このようにすれば、被処理物が、例えば、飛灰や土壌のように含水率の低い固形物であっても、被処理物を流動し易くできる。そして、被処理物への酸素を含む気体の供給が容易になり、好気性雰囲気良好に形成される。その結果、微生物菌体による硝化反応が活発となり、この硝化反応に伴う有機塩素化合物の分解反応が促進される。また、微生物菌体及び微生物菌体から産生された酸化酵素と有機塩素化合物とが接触し易くなるので、微生物菌体による硝化反応が一層活発となり、有機塩素化合物の分解が一層促進される。

## 【0013】

また、菌体添加工程においては、微生物菌体に液体を加え、微生物菌体と液体とを混合してスラリーとする菌体スラリー化工程を備えても好適である。このようにすれば、上記のように脱水ケーキ状又は粉末状の形態を有する微生物菌体を用いた場合でも、微生物菌体を流動し易くすることができる。従って、微生物菌体と被処理物との混合性が高められ、微生物菌体及び上記酸化酵素と有機塩素化合物とが接触し易くなる。よって、微生物菌体による硝化反応が一層活発となり、有機塩素化合物の分解が一層促進される。

## 【0014】

さらに、還元態窒素及び微生物菌体の添加がなされた後の被処理物のpHを5～9の範囲に調整するpH調整工程を更に備えることが望ましい。このようなpH条件とすると、微生物菌体の増殖が活発となって、被処理物中の微生物菌体の活性を高く維持できる。よって、微生物菌体による硝化反応を良好に維持し、硝化反応に伴う有機塩素化合物の分解効率が高く保たれる。

## 【0015】

またさらに、還元態窒素及び微生物菌体の添加がなされた後の被処理物の塩濃度が4%以下となるように、被処理物の塩濃度を調整する脱塩工程を更に備えるとより好ましい。還元態窒素及び微生物菌体の添加がなされた後の被処理物（以下、混合物とも云う。）の塩濃度が4%を超えると、微生物菌体が産生する酸化

酵素の活性が抑えられて硝化反応を良好に維持し難くなる。その結果、硝化反応が停滞すると共に、この酸化酵素が関与すると考えられる有機塩素化合物の分解反応が抑制される傾向となる。よって、混合物の塩濃度を4%以下とすることにより、有機塩素化合物の分解反応を良好に進行させることができる。また、還元態窒素及び微生物菌体の添加がなされる前の被処理物の塩濃度を4%以下とすれば、混合物の塩濃度は確実に4%以下とされ得る。

## 【0016】

そして、有機塩素化合物 1 ng に対して還元態窒素 0.01~10.0 g-N の割合で、還元態窒素を被処理物に添加することが望ましい。有機塩素化合物 1 ng に対する還元態窒素の添加割合が 0.01 g-N 未満であると、硝化反応量が不十分となるため、目的とする有機塩素化合物の分解反応が十分に進まない。一方、上記添加割合における還元態窒素の量が 10.0 g-N を超えると、硝化反応に伴って混合物の pH の低下が顕著となるので、pH を調整するためのアルカリ剤の注入量が増大してしまい不経済である。また、この pH 調整によって混合物の塩濃度が上昇し、微生物菌体による硝化反応が阻害される虞がある。よって、上記添加割合における還元態窒素の量を 0.01~10.0 g-N とすることにより、微生物菌体による硝化反応が最適な状態で行われ、有機塩素化合物を効果的且つ経済的に分解処理することができる。なお、ここでの単位「g-N」は、窒素の重量であることを示す。

## 【0017】

また、本発明の請求項 10~15 に係る発明は、有機塩素化合物の処理装置であって、上記本発明の処理方法を有効に実施するためのものであり、有機塩素化合物を含有する被処理物が供給される反応処理槽と、被処理物に還元態窒素を添加する窒素添加手段と、還元態窒素を酸化することが可能な微生物菌体を被処理物に添加する菌体添加手段と、被処理物に酸素を含む気体を送り込む散気手段とを備えることを特徴とする。このような有機塩素化合物の処理装置によれば、反応処理槽に供給された被処理物に散気手段から酸素を含む気体を送り込まれ、好気性雰囲気形成される。そして、被処理物には微生物菌体及び還元態窒素が添加され、反応処理槽内で上述の硝化反応に伴う有機塩素化合物の分解が行われる。



。このように極めて簡易な装置構成で、有機塩素化合物を十分に分解することができる。

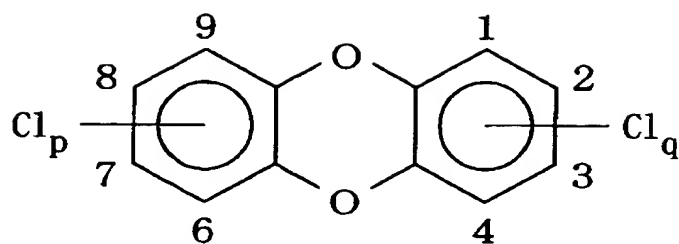
【0018】

そして、有機塩素化合物が、下記式（１）で表される化合物、下記式（２）で表される化合物及び下記式（３）で表される化合物より成る群から選ばれる少なくとも１つの化合物であってもよい。

【0019】

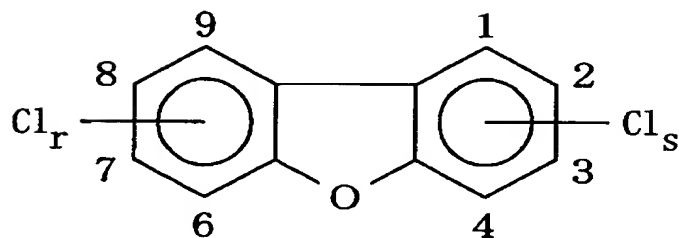
【化4】

式(1)



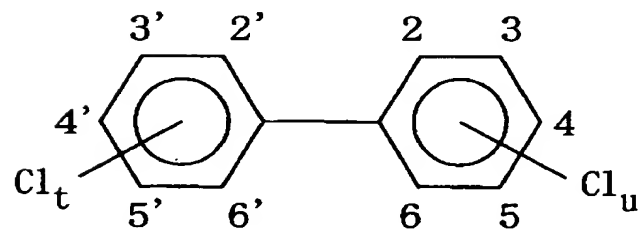
ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン (PCDDs)

式(2)



ポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs)

式(3)



ポリ塩化ビフェニル (PCBs)

〔但し、式(1)中の $p$ 及び $q$ 並びに式(2)中の $r$ 及び $s$ は、それぞれ0～4の整数であり、 $1 \leq p + q \leq 8$ であり、 $1 \leq r + s \leq 8$ である。また、式(3)中の $t$ 及び $u$ は、それぞれ0～5の整数であり、 $1 \leq t + u \leq 10$ である。〕

【0020】

また、被処理物に液体を供給し、被処理物と液体とを混合させてスラリーを得る被処理物スラリー化手段を更に備えると好適である。さらに、微生物菌体に液体を供給し、微生物菌体と液体とを混合させてスラリーを得る菌体スラリー化手段を更に備えても好適である。またさらに、還元態窒素及び微生物菌体の添加がなされた後の被処理物のpHを調整するpH調整手段を更に備えることが好ましい。さらにまた、還元態窒素及び微生物菌体の添加がなされる前、及び／又はなされた後の被処理物の塩濃度を調整する脱塩手段を更に備えるとより好ましい。

#### 【0021】

なお、本発明において、ダイオキシン類とは、上記PCDDs、PCDFs及びPCBsのうち少なくとも1つの化合物又は2つ以上の化合物（同族体を含む）から成る混合物を示す。

#### 【0022】

##### 【発明の実施の形態】

以下、添付図を参照して本発明の有機塩素化合物の処理方法における各工程と、本発明の有機塩素化合物の処理装置に係る一実施形態について説明する。

#### 【0023】

図1は、本発明の有機塩素化合物の処理装置に係る一実施形態を示す構成図である。図1に示すように、処理装置1は、反応処理槽22に、前処理槽20、アンモニア水貯留槽24、硝化菌貯留槽25、オフガス系26及び固液分離槽23が接続されて構成されている。

#### 【0024】

前処理槽20には、ダイオキシン類が含まれる被処理物としての飛灰Kが供給される。飛灰Kは、例えば、可燃性の廃棄物が廃棄物焼却設備で焼却されて得られる粉末状の灰である。前処理槽20には、さらに水L1が給水ライン50を通して注入され、攪拌機60によって飛灰Kと水L1が十分に混合されて飛灰Kが脱塩洗浄される（脱塩工程）。塩が溶解された水L1は沈降分離やろ過等によって飛灰Kと分離され、一部が前処理槽20から排水ライン（図示せず）を通して排出される。こうして、脱塩洗浄された飛灰KはスラリーS1となる（被処理物スラリー化工程）。このように、前処理槽20、水L1、給水ライン50、攪拌

機60及び排水ラインによって、脱塩手段及び被処理物スラリー化手段が構成されている。

【0025】

前処理槽20に注入される水L1の量としては、後述する混合物Wに含まれる塩分濃度が4%以下となるように、飛灰Kを脱塩洗浄することが可能な量が使用され、又は、スラリーS1に含まれる塩分濃度が4%以下となるような量の水L1が使用される。このように塩濃度を4%以下とすることにより、後述する硝化菌Nが関与する硝化反応を良好に行わせることができる。また、飛灰Kに異物や夾雑物が含まれている場合には、前処理槽20に供給される前に、これら異物や夾雑物は、ふるい分け（分粒）等の手段によって除去されていることが望ましいが、前処理槽20において沈降分離等によって除去されてもよい。

【0026】

また、スラリーS1中の固形物（飛灰K）濃度は、攪拌が可能であり、且つ、空気等の酸素を含む気体の供給が容易に行えるような濃度範囲、例えば、上記のようにスラリーS1の混合媒として水L1を用いるときには0.5～10重量%程度に調整される。この場合、固形物濃度を0.5重量%未満とするとスラリーS1の流動性が良くなって気体の供給が良好に行える反面、前処理槽20や後述する反応処理槽22の容量が増大し、処理装置が大型化するので不経済である。一方、固形物濃度が10重量%を超えると、前処理槽20及び反応処理槽22を小型化できるが、スラリーS1の流動性が悪化し、均一な攪拌や気体供給が次第に困難となってしまう。

【0027】

次に、前処理槽20で得られたスラリーS1は、移送ライン51を通して反応処理槽22へ供給される。この反応処理槽22には、スラリーS1の他に、生物利用可能な還元態窒素としてのアンモニア水R（厳密には、還元態窒素は、アンモニア水Rに含まれるアンモニア分子中又はアンモニウムイオン中の窒素であり、アンモニア水Rは還元態窒素の供給源である。）がアンモニア水貯留槽24から移送ライン54を通して添加される。このように、アンモニア水貯留槽24及び移送ライン54によって、窒素添加手段が構成されている。アンモニア水Rと

しては、予め濃度が調整されたものがアンモニア水貯留槽 24 に供給されてそのまま貯留されても良いし、アンモニア水貯留槽 24 に供給されてから濃度調整が行われてもよい。

#### 【0028】

また、還元態窒素を酸化する能力を保有する微生物菌体としての硝化菌 N が移送ライン 56 を通して硝化菌貯留槽 25 から添加される。このように、硝化菌貯留槽 25 及び移送ライン 56 によって、菌体添加手段が構成されている。硝化菌 N の形態としては、予め自然環境下又は人工環境下の培養液中で培養及び馴養されて塊（フロック）状になった汚泥の水分を可能な限り除去した状態、或いは一部の水分を除去した状態のものが好ましく用いられる。前者の例としては、上記汚泥を凍結乾燥して粉末としたものが挙げられ、後者の例としては、上記汚泥に含まれる約 30% 重量以下の水分を脱水して得られる含水率約 70 重量%以上の脱水ケーキが挙げられる。この脱水ケーキにおいては、含水率を約 70 重量%未満とすると、硝化菌 N の細胞水までもが除去されてしまう傾向にあり好ましくない。

#### 【0029】

このように含水率を低下させた形態の硝化菌 N は、当初の培養液中に塊として存在する状態に比して、容積を小さくでき固形物として取り扱うことができる。よって、硝化菌 N を硝化菌貯留槽 25 に導入するまでの移送や一時的な保管時の取り扱いが平易である。また、保管や貯蔵時の保管スペースを縮小することが可能となる。さらに、微生物菌体の繁殖に必要な水分の含有量が少ないので、硝化菌 N による生物反応（後述するような硝化反応）を行わない又は硝化反応を阻害するような無益な微生物菌体の繁殖を抑えることができる。しかも、凍結乾燥して得られた粉末であれば、長期間保存しておくことが容易である。

#### 【0030】

また、添加される硝化菌 N の量としては、飛灰 K に含まれるダイオキシン類 1 ng に対してアンモニア水 R 中の窒素（還元態窒素）が 0.01~10.0 g-N となる割合の量を使用される。ダイオキシン類 1 ng に対するアンモニア水 R 中の窒素の添加割合が 0.01 g-N 未満であると、硝化反応量が不十分となっ

てダイオキシン類の分解反応が十分に進まない。一方、上記添加割合におけるアンモニア水R中の窒素の量が $10.0\text{ g-N}$ を超えると、硝化反応に伴って後述する混合物WのpHの低下が顕著となるため、pHを調整するためのアルカリ剤（後述するアルカリC）の注入量が増大してしまい不経済である。また、このpH調整によって混合物Wの塩濃度が上昇し、硝化菌Nによる硝化反応が阻害される虞がある。従って、上記添加割合におけるアンモニア水R中の窒素の量を $0.01\sim 10.0\text{ g-N}$ とすることにより、硝化菌Nによる硝化反応が最適な状態で行われ、ダイオキシン類を効果的且つ経済的に分解処理することができる。また、アンモニア水Rを上記の添加割合となるように用いるために、飛灰K中のダイオキシン類の濃度又は総量を予め分析しておくことが望ましく、或いはスラリーS1の一部を採取して分析定量してもよい。

#### 【0031】

このような形態の硝化菌Nが硝化菌貯留槽25に導入される一方で、硝化菌Nを培養可能な液体としての培養水L2が給水ライン55を通して硝化菌貯留槽25に供給される。そして、両者は攪拌機65で攪拌混合され、硝化菌Nは流動性に富むスラリーS2となる（菌体スラリー化工程）。このように、硝化菌貯留槽25、培養水L2、給水ライン55及び攪拌機65によって、菌体スラリー化手段が構成されている。硝化菌Nは、硝化菌貯留槽25において、MLVSS (Mixed Liquor Volatile Suspended Solids) が $100\text{ mg/l}$ 以上、好ましくはMLVSSが $1000\text{ mg/l}$ 以上、硝化能として $0.01\text{ kg-N/kg-SS/日}$ 以上、好ましくは $0.05\text{ kg-N/kg-SS/日}$ 以上となるような活性状態になるように培養及び馴養される。なお、ここでの単位「 $\text{kg-N}$ 」及び「 $\text{kg-SS}$ 」は、それぞれ窒素及び懸濁物質 (Suspended Solids) の重量であることを示す（以下、同様とする。）。このように前処理された硝化菌Nは、スラリーS2の形態で、移送ライン56を通して反応処理槽22に供給される。

#### 【0032】

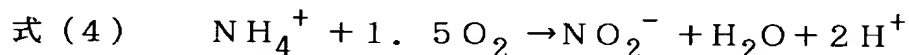
反応処理槽22に供給されたスラリーS1、スラリーS2及びアンモニア水Rは、攪拌機62で混合され、飛灰Kに硝化菌Nとアンモニア水Rが添加された被処理物としての混合物Wとなる。反応処理槽22内には、この混合物Wに酸素を

含む気体としての空気を送り込む散気管 21 (散気手段) が配設されている。空気は、散気管 21 に配管を介して接続されたブローア 30 から供給され、この空気が微細気泡となって反応処理槽 22 内の混合物 W に噴出される。このとき、ブローア 30 から供給される空気量は、混合物 W 中の溶存酸素濃度が好ましくは 0.5 mg/l 以上となるように維持される量に設定されている。反応処理槽 22 には、この溶存酸素濃度をモニターするための溶存酸素濃度計が配設されてもよい。また、散気管 21 から噴出された微細気泡は気液混相流となって混合物 W 全体に空気を送り込み、混合物 W 全体に万遍なく酸素が行き渡って良好な好気性雰囲気形成される。

## 【0033】

ここで、本発明で用いられる硝化菌 N は、亜硝酸化菌 (Nitrite Bacteria) と硝酸化菌 (Nitrate Bacteria) とを含むものである。亜硝酸化菌とは、アンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) を亜硝酸イオン ( $\text{NO}_2^-$ ) に酸化する能力を有しており、アンモニア酸化細菌 (Ammonium Oxydizing Bacteria) とも呼ばれ、下記式 (4) に示す反応を行う。このような硝化菌 N としては、Nitrosomonas、Nitrosococcus、Nitrosospira、Nitrosocystis が挙げられ、これらは土壌中に含まれているものであり、入手及び培養が容易である。

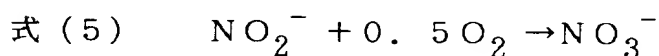
## 【化 5】



## 【0034】

また、硝酸化菌とは、亜硝酸イオン ( $\text{NO}_2^-$ ) を硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) に酸化させる能力を有しており、亜硝酸酸化細菌 (Nitrite Oxydizing Bacteria) とも呼ばれ、下記式 (5) に示す反応を行う。このような硝化菌 N としては、Nitrobacter、Nitrocystis が挙げられ、これらは土壌中に含まれているものであり、入手及び培養が容易である。

## 【化 6】



## 【0035】

上記式 (4) 及び上記式 (5) に示す反応によって、混合物 W に含まれるアン

モニア水Rに含まれるアンモニウムイオンが亜硝酸化を経て硝酸化される。このとき、混合物W中の飛灰Kに含まれるダイオキシン類の酸化分解反応が同時進行し、ダイオキシン類が低級炭化水素、二酸化炭素、水等に分解される（分解工程）。このようなダイオキシン類の分解機構は十分に解明されてはいないが、硝化菌Nによって産生されるアンモニアモノオキシゲナーゼ等の酸化酵素が関与する酵素反応系において、ダイオキシン類が酸化されて分解され则认为られる。おそらく、アンモニアモノオキシゲナーゼがダイオキシン類に作用し、上記式（4）及び上記式（5）に示す硝化反応と並行してダイオキシン類が酸化される共酸化（co-oxydation）反応のような一種の共役反応が進行していると推定される。

#### 【0036】

上記のような処理方法によれば、飛灰Kにアンモニア水R及び硝化菌Nを添加混合し、常温常圧下で空気を送り込んで好気性雰囲気を作成させるといった簡易な処理で、ダイオキシン類の分解を行うことができる。このように、特に高温高压といった過酷な反応条件を必要とせず、従来に比して格別に簡易な処理でダイオキシン類が十分に分解されるので、処理コストを飛躍的に低減することが可能である。

#### 【0037】

また、上記処理方法は湿式処理なので、従来の高温焼却法に代表される焼却処理を用いる方法に比して、ダイオキシン類が外部に拡散して2次汚染を引き起こすことを十分に防止できる。しかも、使用する硝化菌Nやアンモニア水Rは入手が容易で安価な汎用品であり、且つ、ダイオキシン類の簡易で十分な分解処理が、図1に示すような簡素な構成の処理装置1で行われるので、複雑且つ大型の処理装置が必要な傾向にある従来に比して、設備費等を低減して処理コストを一層低減することができる。

#### 【0038】

さらに、飛灰K及び硝化菌NがそれぞれスラリーS1及びスラリーS2の形態で用いられており、これらへ空気を均一に供給し易くなると共に、硝化菌N及び硝化菌Nより産生されたアンモニアモノオキシゲナーゼ等の酸化酵素がダイオキ



シン類と接触し易くなる。従って、硝化菌Nによる硝化反応が活発となり、ダイオキシン類の分解が促進され、ダイオキシン類の分解効果を向上することが可能となる。また、飛灰KのスラリーS1又は混合物Wの塩濃度が、上記酸化酵素の活性を良好に維持するのに好ましい4%以下とされているので、ダイオキシン類の分解反応を良好に進行させることができる。

## 【0039】

ところで、混合物W中で上記式(4)及び上記式(5)の反応が進行すると、混合物WのpHは酸性側に傾いてくる。混合物WのpHの変化は、反応処理槽22に設けられたpH計40によってモニターされている。そして、pHの実測値に基づいて、硝化菌Nの増殖を活発化するのに最適なpH、すなわちpHが5～9、好ましくは7～8となるように、アルカリCが中和剤貯留槽27より移送ライン57を通して反応処理槽22に添加されるようになっている。このように、アルカリC、中和剤貯留槽27及び移送ライン57によって、pH調整手段が構成されている。アルカリCとしては、水酸化ナトリウム溶液等のアルカリ性を呈する溶液を用いることができる。また、アンモニア水RをアルカリCとして兼用してもよい。こうしてpHが上記の値の範囲に調整されると、硝化菌Nの増殖が活発に行われ、硝化菌Nの活性が高められた状態が維持されるので、ダイオキシン類の分解効率を高く保つことが可能となる。

## 【0040】

なお、反応処理槽22内での処理中に発生する気体は、排気ライン58を通してオフガス系26へ導かれ、排ガス処理が行われる。このような気体としては、反応処理槽22に供給された空気の余剰分、アンモニア水Rから揮発するアンモニアガス、反応生成物である炭酸ガス、微量ではあるがNO<sub>x</sub>ガスや窒素ガス等が挙げられる。

## 【0041】

また、反応処理槽22内の混合物Wの一部が定期的にサンプリングされ、得られた分析用試料Aを分析することにより、混合物W中のダイオキシン類の濃度が定量される。そして、ダイオキシン類の濃度が目標値以下となったことが確認されると、散気管21からの空気供給を停止してダイオキシン類の分解処理を終了

する。それから、混合物Wは、移送ライン52を通して固液分離槽23へ供給される。固液分離槽23では、混合物Wが沈降分離により、上澄みである処理済み液Fwと処理済み固形物Fsとに分離される。処理済み液Fwは、移送ライン53を通して図示しない排水処理系へ送出され、必要ならば環境中に放出できる液性となるように更に処理されてから環境へ戻され得る。一方、処理済み固形物Fsは、移送ライン59を通して固液分離槽23から排出され、最終的には埋め立て用に廃棄処分されたり、資源として再利用され得る。

## 【0042】

なお、上記の実施形態においては、被処理物として飛灰Kを例にとって説明したが、飛灰Kのみを処理対象とするものではない。例えば、土壌や、焼却されてはいないが灰化されていないものでもよい。そして、このような固形物の形状が3mm程度より大きい場合には、破碎、ふるい分け（分粒）、沈降分離等の公知の手段を用いて、粒径を3mm以下、好ましくは0.1mm以下としてから、前処理槽20に導入することが望ましい。こうすれば、固形物と水L1とを親和させ易くなり、スラリー化が容易となる。また、被処理物は固形物に限られるものではなく、ダイオキシン類等が含有される虞のある懸濁物質を含むような排水、例えば廃棄物処分場からの浸出水等の液状物であってもよい。この場合、ダイオキシン類は難溶性であるため、水に溶出するよりは懸濁物質等の固形分に付着しているか、コロイド状に浮遊していると考えられる。そして、懸濁物質等の固形分が既にスラリー状となっていれば、スラリー化のために水L1を加える必要はない。また、被処理物の当初の塩濃度が4%以下であれば、必ずしも脱塩する必要はなく、脱塩のために水L1を供給しなくてもよい。

## 【0043】

また、スラリーS1中の固形物濃度は、スラリー化手段に水L1を用いるときには、上述の如く0.5～10重量%程度に調整されることが好ましいが、水L1の代わりに他の液体を用いてもよく、このときのスラリーS1中の固形物濃度は、スラリーS1の攪拌が可能であり、且つ、気体の供給が良好に行えるような濃度範囲であればよい。

## 【0044】

さらに、硝化菌Nとして、自然環境又は人工環境下の培養液中で培養及び馴養された汚泥由来のものを用いているが、純粹培養したものを用いてもよい。また、充てん材や担体及びフロックに付着した固着性の微生物菌体を利用することもできる。そして、予めダイオキシン類等の有機塩素化合物に馴養させた硝化菌Nを使用すると、硝化菌Nが当該環境に適応するために必要な時間が短縮されるので、被処理物に含まれる有機塩素化合物の分解効率が高められる。さらに、硝化菌Nは、上述した*Nitrosomonas*、*Nitrosococcus*、*Nitrosospira*、*Nitrosocystis*、*Nitrobacter*、*Nitrocystis*に限定されるものではない。これらの硝化菌Nは、自己細胞を合成するために有機物を必要としない独立栄養菌であるが、自己細胞を合成するために有機物を必要とする従属栄養菌であってもよい。この場合には、例えばアルコールや他の有機栄養分を被処理物に添加することが好ましい。また、還元態窒素の供給源として、アンモニア水Rを用いているが、還元態窒素の他の供給源としては、例えば、硫酸アンモニウム等のアンモニウム塩、尿素や含窒素アミノ酸等が好ましく用いられる。さらに、飛灰K等の被処理物中に、元来、還元態窒素が十分な量で存在する場合には、被処理物に必ずしも還元態窒素を添加する必要はない。

#### 【0045】

加えて、硝化菌NをスラリーS2とせずに脱水ケーキ状及び／又は粉末状等の形態のまま用いてもよい。この場合には、被処理物への添加操作が比較的容易であり、また、菌体添加手段の小型化を図り得る。さらに、硝化菌N及びアンモニア水Rを手動で飛灰Kに添加しても構わない。

#### 【0046】

また、前処理槽20、反応処理槽22、固液分離槽23は必ずしも個別に設ける必要はなく、これらの機能を一つの槽において経時的に実現してもよい。飛灰Kを例にとると、異物や夾雑物を除去した飛灰Kを反応処理槽22内に供給し、水を加えて混合しスラリーS1とした後、硝化菌NのスラリーS2とアンモニア水Rとを加えて混合物Wとし、散気しながら反応させ、反応完了後、混合物W中の固形物を沈降させて上澄を分離除去してもよい。そして、この反応処理槽22に飛灰Kを補充し、同様の処理を繰り返すことも可能である。何度か処理を繰り返

返している間に固形物の濃度が高くなって流動性が悪化した場合には、固形物を除去してから再度処理を開始すればよい。また、このとき、固形物である飛灰K、含水ケーキ状又は粉末状等の硝化菌N、及びアンモニア水Rを反応処理槽22内で混合した後に、水L1や培養水L2を加え、攪拌混合してスラリー化しても構わない。

#### 【0047】

さらに、固液分離手段として固液分離槽23を用いているが、混合物Wを膜ろ過して処理済み液Fwを得ることが可能な膜エレメントを用いてもよい。膜エレメントとしては、逆浸透(RO)膜、限外ろ過(UF)膜、精密ろ過(MF)膜、中空糸(HF)膜等が挙げられ、これら膜エレメントを多層化又は集積させた膜モジュールを好ましく用いることができる。

#### 【0048】

##### 【実施例】

##### 〈実施例1〉

一般廃棄物浸出水の処理施設から採取した沈殿物を予めステンレスの金網でろ過して夾雑物を除去した後、20l容量のステンレス容器に入れ、Nitrosomonas等の硝化菌を含む生物汚泥を添加して混合し、全量18lの液状の混合物とした。この混合物に空気を散気しながら攪拌機によって連続攪拌した。この混合物の当初の懸濁物質濃度は $8100\text{ mg/l}$ 、固形物乾量当たりのダイオキシン類含有量(4~8塩素化PCDDsとPCDFsの合計値;以下同様とする。)は実測値として $2420\text{ pg/g}$ (毒性等価換算値として $37\text{ pg-TEQ/g}$ )、塩濃度は1.2%であった。この容器に尿素を $7.7\text{ g/日}$ の割合で供給して混合し、水酸化ナトリウムによりpHを略7(中性)に自動調整しながら11日間の処理を行った。

#### 【0049】

この間の平均的な処理条件は、温度 $18\sim 20^{\circ}\text{C}$ 、窒素容積負荷 $0.20\text{ kg-N/m}^3/\text{日}$ 、同汚泥負荷 $0.025\text{ kg-N/kg-SS/日}$ 、尿素由来の有機性炭素容積負荷 $0.086\text{ kg-C/m}^3/\text{日}$ 、同汚泥負荷 $0.011\text{ kg-C/kg-SS/日}$ であった。なお、ここでの「kg-C」は、有機性炭素の

重量であることを示す。処理完了後の固形物乾量当たりのダイオキシン類含有量は実測値で  $425 \text{ pg/g}$  (毒性等価換算値として  $5 \text{ pg-TEQ/g}$ ) であった。ダイオキシン類の除去率は、実測値として  $82.4\%$ 、毒性等価換算値として  $86.5\%$  であった。また、処理の前後において、PCDDs 及び PCDFs の一部の各同族体の固形物乾量当たりの含有量 (濃度) を、厚生省マニュアル (平成9年2月26日付通知) に準拠し、高分解能ガスクロマトグラフ/高分解能質量分析計 (HRGC/HRMS) によって定量した。その結果を、毒性等価換算していない実測値として下記表1に示す。表中に示す化合物名の接頭語として「T4」、「P5」、「H6」、「H7」及び「O8」とあるのは、ダイオキシン類の分子骨格に結合している塩素の数が、それぞれ4~8個の同族体であることを示す。この表1に示す結果より、定量対象としたPCDDs 及び PCDFs の全ての同族体が高い効率で十分に分解されたことが理解される。

【0050】

【表 1】

ダイオキシン類	処理前の濃度 [pg/g]	処理後の濃度 [pg/g]
T4CDDs	110	16
P5CDDs	190	26
H6CDDs	370	63
H7CDDs	280	60
O8CDD	190	60
P C D D s		
T4CDFs	270	57
P5CDFs	290	53
H6CDFs	330	43
H7CDFs	240	22
O8CDF	150	25
P C D F s		
合計値	2,420	425

【 0 0 5 1 】

＜比較例 1＞

上記実施例 1 で使用した沈殿物を用い、生物汚泥及び尿素を添加しなかったこと以外は、上記実施例 1 と同様にして、同じ日数処理した。処理前後のダイオキシン類含有量は殆ど変化しなかった。

【0052】

〈実施例2〉

上記実施例1で使用した尿素の代わりに、アンモニア水の当量を用いた以外は、上記実施例1と同様にして、同じ日数処理した。その結果、実施例1と略同様に、ダイオキシン類の十分な分解効果を得られることが確認された。

【0053】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、ダイオキシン類に代表される難分解性の有機塩素化合物を簡易且つ十分に分解でき、処理コストを低減することが可能な有機塩素化合物の処理方法及び装置を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の有機塩素化合物の処理装置に係る一実施形態を示す構成図である。

【符号の説明】

1…処理装置、20…前処理槽（被処理物スラリー化手段、脱塩手段）、21…散気管（散気手段）、22…反応処理槽、24…アンモニア水貯留槽（窒素添加手段）、25…硝化菌貯留槽（菌体添加手段）、27…中和剤貯留槽（pH調整手段）、50…給水ライン（被処理物スラリー化手段、脱塩手段）、54…移送ライン（窒素添加手段）、55…給水ライン（菌体スラリー化手段）、56…移送ライン（菌体添加手段）、57…移送ライン（pH調整手段）、60…攪拌機（被処理物スラリー化手段、脱塩手段）、65…攪拌機（菌体スラリー化手段）、C…アルカリ（pH調整手段）、K…飛灰（被処理物）、L1…水（液体、被処理物スラリー化手段、脱塩手段）、L2…培養水（液体、菌体スラリー化手段）、N…硝化菌（微生物菌体）、R…アンモニア水（還元態窒素）、S1, S2…スラリー、W…混合物（被処理物）。





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

ダイオキシン類等の難分解性の有機塩素化合物を簡易且つ十分に分解でき、処理コストを低減することが可能な有機塩素化合物の処理方法及び装置を提供する。

【解決手段】

本発明の有機塩素化合物の処理装置 1 は、ダイオキシン類を含む飛灰 K が供給される反応処理槽 2 2 と、飛灰 K にアンモニア水 R を添加するためのアンモニア水貯留槽 2 4 と、飛灰 K に硝化菌 N を添加するための硝化菌貯留槽 2 5 と、飛灰 K のスラリー S 1、アンモニア水 R 及び硝化菌 N のスラリー S 2 の混合物 W に空気を送り込む散気管 2 1 とを備える。そして、反応処理槽 2 2 内の混合物 W に、散気管 2 1 より空気を送り込んで硝化菌 N に硝化反応を行わせ、硝化反応に伴う有機塩素化合物の分解反応によって有機塩素化合物を簡易且つ十分に分解する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002107]

1. 変更年月日	1994年 8月10日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都品川区北品川五丁目9番11号
氏 名	住友重機械工業株式会社